

①



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 021 263**  
**A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑮

Anmeldenummer: 80103277.2

⑤

Int. Cl.<sup>2</sup>: **B 01 J 2/28, D 21 C 3/00**

⑯

Anmeldetag: 12.06.80

③

Priorität: 25.06.79 DE 2925545

⑦

Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81  
Patentblatt 81/1

⑦

Erfinder: **Neumaler, Hermann, Dr., Kurlandweg 33, D-5653 Leichlingen (DE)**  
Erfinder: **Advena, Hans-Jürgen, Dr., In der Hildscheid 14, D-5068 Odenthal (DE)**

⑧

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR GB IT SE**

⑤

Verfahren zur Herstellung eines Mittels, das organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen und Tenside enthält, sowie Verfahren zur Zellstoffgewinnung unter Verwendung dieses Mittels.

⑤

Verfahren zur Herstellung eines Mittels, das organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen, Tenside und gegebenenfalls weitere Stoffe enthält, gemäss dem man besagte organische Verbindungen und gegebenenfalls die weiteren Bestandteile des Mittels in fein verteilter Form durch Besprühen mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit granuliert und das so erhaltene Granulat trocknet.

**EP 0 021 263 A2**

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Gai/bc

Verfahren zur Herstellung eines Mittels, das organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen und Tenside enthält, sowie Verfahren zur Zellstoffgewinnung unter Verwendung dieses Mittels

---

Es ist beschrieben (s. z.B. Bach, G. Fiehn, Zellstoff und Papier 21, 3 (1972); H.H. Holton, Pulp and Paper Canada 78, 19 (1977); US-PS 4 012 280; US-PS 4 036 680; US-PS 4 036 681; CA-PS 986 662; JA-OS 112 903/75; JA-OS 43403/76; JA-OS 109 303/76 und DL-PS 98 549), daß Anthrachinonderivate und bestimmte Diketohydroanthracene eine günstige Wirkung bei bestimmten Verfahren zur Gewinnung und Bleichung von Zellstoff aus Lignocellulosematerialien wie Holz, Stroh und Bagasse ausüben, wenn sie von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lignocellulosematerial, eingesetzt werden. Neben Anthrachinon, Anthrahydrochinon, sowie Diels-Alder-Addukten aus Butadien und seinen Derivaten an p-Benzochinon oder 1,4-Naphthochinon werden hierfür die Mono- und Polyalkyl-, -Alkoxy-, -Amino-, -Hydroxy-

und/oder -Sulfoderivate dieser Verbindungen empfohlen.  
Im folgenden werden diese Stoffe zusammenfassend als  
Zusatzstoffe bezeichnet.

- Die Zusatzstoffe sind im allgemeinen in Form von Pulvern  
5 zugänglich. Die Einbringung derartiger pulverförmiger Zusatzstoffe in Verfahren zur Gewinnung von Zellstoffen aus Lignocellulosematerialien und deren Bleichung ist jedoch problematisch. Wenn man die pulverförmigen Zusatzstoffe dem einzusetzenden Lignocellulosematerial zufügt,  
10 so ist hierbei damit zu rechnen, daß die feineren Anteile der Zusatzstoffe staubförmig in die Umgebung gelangen, somit teilweise der zugedachten Verwendung entzogen sind, die in der Nähe der Zugabestelle arbeitenden Menschen belästigen und die Gefahr von Staubexplosionen herbeiführen können. Außerdem ist bei der relativ geringen Menge  
15 der benötigten Zusatzstoffe eine gleichmäßige Verteilung schwierig. Eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe ist jedoch zur Erzielung einer einheitlichen Zellstoffqualität erwünscht.
- 20 Eine gleichmäßige Verteilung der Zusatzstoffe wird zudem dadurch erschwert, daß die Zusatzstoffe in Wasser und in den in der Zellstoffgewinnung verwendeten wäßrigen Elektrolytlösungen im allgemeinen nur sehr wenig löslich sind (z.B. lösen sich in 1 l Wasser bei 50°C nur  $6 \cdot 10^{-4}$  g  
25 9,10-Anthrachinon).

Außerdem werden die Zusatzstoffe von Wasser und wäßrigen Elektrolytlösungen, wie sie bei der Zellstoffgewinnung zur Anwendung kommen, so schlecht benetzt, daß die feineren Anteile der pulverförmigen Zusatzstoffe sich nicht

oder nur schlecht einrühren lassen, sondern unbenetzt, gegebenenfalls unter Lufteinschluß, auf der Oberfläche schwimmen. Weiterhin haben die Zusatzstoffe eine relativ hohe spezifische Dichte (z.B. hat Anthrachinon bei 20°C eine spezifische Dichte von 1,438 g/cm<sup>3</sup>), so daß die  
5 gröberen Anteile der pulverförmigen Zusatzstoffe, die sich in Wasser oder Elektrolytlösung einrühren lassen, sich rasch wieder absetzen und nach kurzem Stehen am Gefäßboden eine kompakte, nur mit Schwierigkeiten wieder auf-  
10 wirbelbare Schicht bilden. Die Zugabe der Zusatzstoffe direkt zur Kochlauge, in die Mischung von Lignocellulosematerial und Kochlauge oder in Form einer Anschlammung in Wasser oder verdünnten Elektrolytlösungen ist also ebenfalls kein Weg, um mit Sicherheit eine gleichmäßige  
15 Verteilung der Zusatzstoffe zu erreichen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines Mittels, das organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen, Tenside und gegebenenfalls weitere Stoffe enthält, gefunden, das dadurch gekennzeichnet  
20 ist, daß man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen und gegebenenfalls weitere Bestandteile des Mittels in fein verteilter Form durch Besprühen mit Wasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% (bezogen  
25 auf die feinverteilten Bestandteile des Mittels) granuliert und das so erhaltene Granulat trocknet.

In das erfindungsgemäße Verfahren können als organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen beispielsweise mono-, di- und/oder polycyc-

lische, insbesondere mono-, di- und/oder tricyclische, besonders bevorzugt tricyclische, Verbindungen eingesetzt werden, die 2 Keto- und/oder 2 Hydroxygruppen enthalten. Vorzugsweise kommen hierfür p-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon, Diels-Alder-Addukte von 1,3-Dienen, z.B. von unsubstituiertem oder substituiertem Butadien an p-Benzochinon und/oder 1,4-Naphthochinon und/oder deren Monoalkyl-, Dialkyl-, Hydroxy-, Amino-, Alkoxy-, Alkylamino- und/oder Sulfoderivate in Frage.

5 Beispielsweise kann man 9,10-Anthrachinon, 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2,3-Dimethyl-9,10-anthrachinon, 2,6-Dimethylanthrachinon, 2,7-Dimethylanthrachinon, 2-Amino-anthrachinon, 1-Methoxyanthrachinon, 1,4,4a,9a-Tetrahydro-9,10-diketoanthracen, 2-Ethyl-1,4,4a,9a-

10 Tetrahydro-9,10-diketoanthracen, 2,3-Dimethyl-1,4,4a,9a-Tetrahydro-9,10-diketoanthracen, 1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-Octahydro-9,10-diketoanthracen, 1,3-Dimethyl-1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-diketoanthracen und 2,3,6,7-Tetramethyl-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahydro-9,10-diketoanthracen ein-

15 setzen. Man kann auch 2 oder mehrere dieser Stoffe einsetzen. Es ist auch möglich, Verbindungen einzusetzen, die 2 oder mehr der genannten Substituenten tragen, beispielsweise Hydroxy- und Aminogruppen. Bevorzugt setzt man jedoch nur einen dieser Stoffe ein, ganz besonders

20 bevorzugt 9,10-Anthrachinon.

25

Die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Stoffe, insbesondere 9,10-Anthrachinon, werden in das erfindungsgemäße Verfahren in feinverteilter Form eingesetzt. Beispielsweise können die organischen,

30 cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen, insbesondere 9,10-Anthrachinon, zu mindestens

80 Gew.-% aus Teilchen mit Korngrößen unter 10,um bestehen. Die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Stoffe, insbesondere 9,10-Anthrachinon, bestehen vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Korngröße von unter 5,um.

Man kann die organischen, cyclischen Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen durch Mahlung in eine solche feinverteilte Form bringen. Zur Durchführung eines derartigen Mahlvorganges kommen beispielsweise übliche Trockenzerkleinerungsapparate in Frage, wie Kugelmühlen, Rotor-Stator-Mühlen, Stiftmühlen, Hammermühlen und Strahlmühlen, gegebenenfalls mit geeigneten nachgeschalteten Sichtern. Die Strahlmühlen können z.B. mit Luft oder Wasserdampf betrieben werden.

In das erfindungsgemäße Verfahren können als Tenside praktisch alle kationischen, nichtionischen und anionischen Tenside eingesetzt werden.

Als kationische Tenside kommen beispielsweise quarternäre langkettige und/oder oxethylierte Amine, quarternäre Pyridiniumverbindungen oder langkettige Phosphoniumverbindungen in Frage. Langkettig bedeutet dabei eine Kohlenstoffkette mit mindestens 4 C-Atomen, vorzugsweise mit mindestens 6 C-Atomen.

Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere:  
Trimethyl-hexadecyl-ammoniumbromid, Cetyl-pyridiniumbromid, Lauryl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Monoester des Triethanolamins mit Stearinsäure als Ameisensäure oder essigsäure Salze, N-Lauryl-methylbenzimidazol-

chlorhydrat und Dodecyl-trimethyl-phosphoniumbromid.

Ein großer Teil dieser Verbindungen und weitere in Betracht kommende kationische Tenside sind z.B. in K. Lindner, Tenside - Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, 5 Band 1, Seiten 963 bis 1041 (1964), beschrieben.

- Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, an höhere Fettsäuren, Alkohole, Phenole, Säureamide, Mercaptane, Amine oder Alkylphenole, in Frage.
- 10 Die Anlagerungsprodukte können beispielsweise aus 5 bis 50 Mol Alkylenoxid und 1 Mol Fettsäure, Alkohol, Phenol, Säureamid, Mercaptan, Amin oder Alkylphenol, die mindestens 4, vorzugsweise mindestens 6 C-Atome aufweisen, erhalten werden. Als nichtionogene Tenside kommen auch An-
- 15 lagerungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, an Polypropylenoxid oder an Zucker, sowie oxethylierte und nicht-oxethylierte Zuckerderivate, wie Fettsäureester des Pentaerythrits oder der Saccharose, in Frage.
- 20 Beispiele für nichtionogene Tenside sind insbesondere: Anlagerungsprodukte von 5 bis 20 Mol Ethylenoxid an Stearinsäure, Oleylalkohol, Polypropylenglykol, Nonylphenol, Ölsäureamid und Dodecylamin.

Ein großer Teil dieser Verbindungen und weitere in Betracht kommende nichtionogene Tenside sind z.B. in N. Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte, 25 Seiten 42 bis 95 (1976) und in K. Lindner, Tenside -

Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, Band 1, Seiten 837 bis 917 (1964), beschrieben.

- Vorzugsweise werden in das erfindungsgemäße Verfahren anionische Tenside eingesetzt. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Alkylsulfonate, sulfatierte ungesättigte höhere Fettsäuren, Sulfonate von Polycarbonsäureestern, Alkylbenzolsulfonate, sulfatierte aliphatische Alkohole, mit einer anorganischen mehrbasigen Säure, wie Phosphorsäure oder insbesondere Schwefelsäure, in saure Ester überführte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an höhere Amine, Säuren, Phenole oder Alkohole, sowie Ligninsulfonate oder Derivate von Ligninsulfonaten, Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd und Polyphosphate in Frage.
- Beispiele für anionische Tenside sind insbesondere: Natriumdodecylsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Diisobutyl-naphthalinsulfonat, saure Schwefelsäureester des Anlagerungsproduktes von 2 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol, Natriumdioctylsulfosuccinat, Kondensationsprodukte aus Kresol, 2-Naphthol-6-sulfonsäure und Formaldehyd, sowie Sulfonsäuren von Naphthalin, Terphenyl oder Ditolylderivat, jeweils kondensiert mit Formaldehyd. Alle anionischen Tenside werden vorzugsweise in Form ihrer Alkali- und/oder Ammoniumsalze eingesetzt.
- Ein großer Teil dieser Verbindungen und weitere in Betracht kommende anionische Tenside sind in K. Lindner, Tenside - Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, Band 1, Seiten 571 bis 835 (1964), beschrieben.



In das erfindungsgemäße Verfahren werden besonders bevorzugt Ligninsulfonate und/oder Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd als Tenside eingesetzt, z.B. die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und/oder Ammoniumsalze der Ligninsulfonsäure. Es können auch beliebige Mischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Die Tenside können beispielsweise in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das getrocknete Granulat 60 bis 99 Gew.-% organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen und 40 bis 1 Gew.-% Tenside enthält. Vorzugsweise werden die Tenside in einer solchen Menge eingesetzt, daß das getrocknete Granulat 80 bis 90 Gew.-% organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen und 20 bis 10 Gew.-% Tenside enthält.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren durchführen, indem man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen mit den Tensiden vermischt, diese Mischung mahlt, dann die gemahlene Mischung mit Wasser oder wäßriger Flüssigkeit besprüht und das so gebildete Granulat trocknet. Man kann die Tenside auch separat in entsprechender Weise wie die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen mahlen und in gemahlener Form den gemahlenden organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zumischen. Ferner kann man die Tenside auch in Wasser lösen und eine derartige wäßrige Lösung zur Besprühung von gemahlenden or-

ganischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen verwenden. Es ist auch möglich, einen Teil der Tenside zusammen mit oder getrennt von den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zu mahlen, die gemahlene Tenside und die gemahlene organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zu mischen und die restliche Menge der Tenside dem Wasser oder der wäßrigen Flüssigkeit zur Besprühung zuzusetzen. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, indem man die Tenside zusammen mit den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen mahlt.

Falls erfindungsgemäß hergestellte Mittel in Zellstoffgewinnungsprozessen eingesetzt werden sollen, die im alkalischen Medium durchgeführt werden, kann es vorteilhaft sein, den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor der Mahlung oder dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit vor dem Besprühen geringe Mengen eines alkalisch reagierenden Stoffes zuzufügen. Solche alkalisch reagierenden Stoffe, insbesondere alkalisch reagierende Salze, können auch zunächst in entsprechender Weise wie die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen gemahlen und dann in gemahlener Form den gemahlene organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor der Besprühung zugemischt werden. Geeignete zuzufügende alkalische Stoffe sind beispielsweise NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und/oder LiOH. Alkalisch reagierende Stoffe können

beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) zugesetzt werden. Der Zusatz solcher Stoffe erfolgt vorzugsweise zu dem Wasser oder der wäßrigen Flüssigkeit, mit der besprüht wird.

- 5 Falls die erfindungsgemäß hergestellten Mittel vor dem Einsatz in ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung in eine wäßrige Dispersion überführt werden sollen, kann es vor-  
teilhaft sein, den organischen, cyclischen, Keto- und/  
oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor der  
10 Mahlung Stoffe zuzusetzen, die eine Stabilisierung von Dispersionen bewirken. Solche Stoffe können auch zunächst in entsprechender Weise wie die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen gemahlen und dann in gemahlener Form den gemahlenden or-  
15 ganischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zugemischt werden. Stoffe, welche eine Stabilisierung von Dispersionen bewirken, können beispielsweise sein: Hochdisperse Kieselsäure, Magnesium- und Aluminiumsilikate, Montmorillonite, die auch  
20 organische Basen enthalten können, Kreide und/oder Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose,  
Carboxymethylcellulose, sowie Polyacrylate und/oder Polymethacrylate und/oder deren Mischpolymerisate, sowie  
25 Kombinationen der genannten Stoffe. Solche Stoffe können beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf das fertige Granulat) zugesetzt werden.

- Den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen und/oder dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit zum Besprühen können weiterhin Konservierungsmittel zugesetzt werden. Als Konservierungsmittel kommen Stoffe in Frage, welche z.B. die Schimmelbildung und/oder den Bakterienbefall verhindern. Hierfür sind übliche Konservierungsmittel geeignet, z.B. Pentachlorphenolnatrium und Additionsprodukte von Paraformaldehyd mit aromatischen Alkoholen, insbesondere Benzylalkohol. Konservierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% (jeweils bezogen auf das fertige Granulat) zugesetzt werden. Sofern die Konservierungsmittel in Wasser nicht oder schlecht löslich sind, werden sie vorzugsweise den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor der Mahlung zugefügt oder separat in entsprechender Weise wie die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen gemahlen und in gemahlener Form den gemahlenden organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zugemischt. In Wasser lösliche Konservierungsmittel werden vorzugsweise dem Wasser oder der wäßrigen Flüssigkeit zum Besprühen zugefügt.
- Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels kann es vorteilhaft sein, weitere Bestandteile einzubringen, gegebenenfalls zusätzlich zu alkalisch reagierenden Stoffen und/oder Konservierungsmitteln. Solche weiteren Bestandteile können beispielsweise anorganische Salze, Kohlenhydrate, Harnstoff, Harnstoffderivate und/oder wasserlösliche Polymere sein.

Die zuvor beschriebenen Zusätze von anorganischen Salzen, Harnstoff und Harnstoffderivaten, Kohlehydraten und/oder wasserlöslichen Polymeren können im allgemeinen dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit zum Besprühen und/oder  
5 den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor oder nach deren Mahlung zugesetzt werden. Wenn die Zusätze nach der Mahlung der organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zugesetzt werden, werden sie  
10 zweckmäßigerweise separat in gleicher Weise wie die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen gemahlen.

Beispiele für anorganische Salze sind Chloride und Sulfate von Alkalimetallen, Magnesium und Ammonium, insbesondere  
15 Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat, Lithiumsulfat und Ammoniumchlorid. Solche Zusätze können z.B. in Mengen von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) erfolgen. Der Zusatz  
20 von anorganischen Salzen erfolgt bevorzugt zu den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor deren Mahlung.

Zusätze von Harnstoff und Harnstoffderivaten können z.B. in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis  
25 10 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) erfolgen. Der Zusatz von Harnstoff oder Harnstoffderivaten erfolgt bevorzugt zu den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor deren Mahlung.

Beispiele für Kohlehydrate sind Stärke, Zucker, Methylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose. Solche Zusätze können z.B. in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) erfolgen. Der Zusatz von Kohlehydraten kann zu den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen vor deren Mahlung und/oder zu dem Wasser erfolgen, mit dem besprüht wird.

Beispiele für wasserlösliche Polymere sind Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Mischungen von Rohrzucker und Natriumsalzen von polymeren Carboxysäuren und Polyoxethylenethern. Solche Zusätze können z.B. in Mengen von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 8 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) erfolgen. Der Zusatz von wasserlöslichen Polymeren erfolgt bevorzugt zu dem Wasser, mit dem besprüht wird.

Alle diese Zusätze haben den Vorteil, daß die Brückenbildung zwischen den Einzelteilchen der organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen gefördert und damit der Aufbau des Granulats erleichtert wird.

Wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäß hergestellten Mittel neben Tensiden auch alkalisch reagierende Stoffe, Konservierungsmittel, anorganische Salze, Harnstoff oder Harnstoffderivate, Kohlehydrate und/oder wasserlösliche Polymere verwendet werden, beträgt die Summe dieser Zusätze (einschließlich Tensiden) vorteilhaft insgesamt nicht mehr als 30 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat).

In dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit zum Besprühen können auch organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel enthalten sein. Solche Lösungsmittel können beispielsweise Alkohole sein, insbesondere solche mit 1 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol und Butanol. Solche Lösungsmittel können dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit beispielsweise in Mengen von 0 bis 40 Gew.-% (bezogen auf Wasser) zugesetzt werden und haben den Vorteil, daß sie eine bessere Oberflächenbenetzung der organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen bewirken können.

Zum Besprühen können weiterhin Flüssigkeiten verwendet werden, die Wasser, gegebenenfalls Tenside, und einen oder mehrere der vorgenannten Zusätze in beliebiger Kombination enthalten.

Die Besprühung der feinverteilten organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen, die gegebenenfalls die beschriebenen Zusätze enthalten können, mit Wasser oder wäßriger Flüssigkeit kann in üblichen Apparaturen zur Aufbaugranulierung vorgenommen werden. Beispielsweise kommen hierfür Mischgranulatoren, Siebgranulatoren, Tellergranulatoren, Extruder und Wirbelschicht- bzw. Fließbettgranulatoren in Frage. Die Granulierung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Die Besprühung erfolgt mit Wasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit, welche die zuvor beschriebenen Bestandteile enthalten kann, in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% Wasser oder wäßriger Flüssigkeit (bezogen auf die feinverteilten Bestandteile). Vorzugsweise ist diese Menge 5 bis 15 Gew.-%. Zur Besprühung können übliche Düsen verwendet werden. Bevorzugt werden Zweistoffdüsen verwendet, um einen möglichst feinen Sprühnebel zu erzeugen.

Die Besprühung kann beispielsweise bei 10 bis 60°C und Drucken im Bereich von 0,5 bis 2,5 bar durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Besprühung bei Raumtemperatur bis 40°C und bei Drucken im Bereich von 1 bis 2 bar durchgeführt.

Nach der Besprühung liegen feuchte Granulate vor. Diese werden erfindungsgemäß noch getrocknet. Für die Trocknung können übliche Trocknungsapparate eingesetzt werden, beispielsweise Rohrtrockner, Umlufttrockenschränke, Trocknungs-  
10 bänder oder Gefriertrockner. Vorzugsweise werden Wirbelschicht- bzw. Fließbett-Trockner eingesetzt. Geeignete Trocknungsbedingungen sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 40 bis 90°C und Drucke im Bereich von 0,5 bis 2,5 bar. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung  
15 bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 80°C und bei Drucken im Bereich von 1 bis 2 bar.

Es kann vorteilhaft sein, aus den so erhaltenen trockenen Granulaten staubförmige und größere Agglomerate auszusieben. Hierfür können übliche Siebmaschinen verwendet werden. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß hergestellten Granulate, gegebenenfalls nach der Aussiebung, einen Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 2 mm auf. Die feineren Anteile können gegebenenfalls erneut in die Besprühung, die  
25 groberen Anteile gegebenenfalls in die Mahlung zurückgeführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Mittel können einen sehr hohen Anteil an der eigentlichen Wirksubstanz aus der Gruppe der organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen aufweisen, der  
30



beispielsweise 80 bis 90 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) betragen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Mittel bilden beim Eintragen in Wasser oder in bei  
5 der Zellstoffgewinnung (z.B. nach dem Kraft- oder Soda-  
prozeß) üblichen Aufschlußlösungen spontan Dispersionen,  
in denen die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen überwiegend in  
Teilchengrößen von unter 10 µm vorliegen. Dadurch können  
10 die günstigen Effekte der Gegenwart dieser Verbindungen  
bei Zellstoffgewinnungsverfahren optimal genutzt werden,  
da auf einfache Weise die gleichmäßige Verteilung dieser Verbindungen erreicht wird. Die erfindungsgemäß hergestellten Mittel verändern sich unter üblichen Lagerbedingungen auch bei längerer Lagerung nicht. Durch die  
15 körnige Beschaffenheit sind sie gut rieselfähig, gut  
dosierbar und können mit hoher Arbeitssicherheit gehandhabt werden.

Übliche in der Technik angewendete Aufbaugranulate, beispielsweise im Gebiet der Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika, die auf ähnliche Weise wie die  
20 erfindungsgemäß hergestellten Granulate hergestellt wurden, enthalten im allgemeinen 5 bis maximal 70 Gew.-% des für die Verwendung wesentlichen Stoffes. Überraschenderweise können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Granulate  
25 hergestellt werden, die bis zu 90 Gew.-% und mehr organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Solche hochkonzentrierten Granulate haben den Vorteil, daß einerseits wenig Zusatzstoffe gebraucht werden und damit die Transportkosten und die Risiken bei der Verwendung niedrig gehalten werden, andererseits aber trotzdem eine gut dispergierende Substanzform erhalten wird.  
30

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerialien

in Gegenwart von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen  
5 in Form des erfindungsgemäß hergestellten Mittels einsetzt.

Unter dem Begriff "Verfahren zur Zellstoffgewinnung" werden dabei alle Verfahren und Verfahrensstufen verstanden, bei denen auf Lignin in Lignin und Cellulose enthaltenden  
10 Materialien auf chemische Weise eingewirkt wird. Beispiele hierfür sind alkalische, neutrale und saure Aufschlußverfahren bei Lignocellulosematerialien wie Holz, Stroh, Bagasse und Gräsern, sowie Bleichverfahren bei teilweise  
15 oder weitgehend aufgeschlossenen Lignocellulosematerialien.

Mit Ausnahme des Einsatzes der erfindungsgemäß hergestellten Mittel kann die Zellstoffgewinnung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Beispielsweise kann dieses Verfahren  
20 durchgeführt werden, indem man Lignocellulosematerialien in einer Sulfitlösung, die sauer, neutralisch oder alkalisch sein kann, digeriert und der Digerierlösung vor oder nach Zugabe des Lignocellulosematerials das erfindungsgemäß hergestellte Mittel zuführt. Man kann das  
25 erfindungsgemäß hergestellte Mittel auch in die bekannten Zellstoffgewinnungsverfahren einsetzen, die als Kraft-Verfahren, Soda-Verfahren und Polysulfid-Verfahren bezeichnet werden. Man kann das erfindungsgemäß hergestellte Mittel weiterhin in das bekannte Sauerstoff-

Alkali-Verfahren zur Zellstoffgewinnung und/oder in die für die Zellstoffgewinnung bekannten Bleichverfahren einsetzen.

5 In das erfindungsgemäße Verfahren zur Zellstoffgewinnung und Zellstoffbleichung kann man das erfindungsgemäß hergestellte Mittel beispielsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-% (bezogen auf Lignocellulosematerial) einsetzen. Vorzugsweise wird in das erfindungsgemäße Verfahren zur Zellstoffgewinnung 9,10-Anthrachinon in Form  
10 des erfindungsgemäß hergestellten Mittels eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz der im Rahmen der erfindungsgemäß hergestellten Mittel als bevorzugt bezeichneten Mittel.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Zellstoffgewinnung hat eine Reihe von Vorteilen. So ist beispielsweise die Dosierung und gleichmäßige Verteilung von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen ohne Schwierigkeiten möglich und es werden als Folge davon Zellstoffe einheitlicher Qualität erhalten. Weiterhin ist es möglich, die unter idealen Be-  
20 dingungen im Labormaßstab festgestellten positiven Effekte des Zusatzes von organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen in großtechnischen Zellstoffgewinnungsanlagen zu realisieren.

25 Bei den Laborexperimenten wurden z.B. das Lignocellulosematerial in der Aufschluß- bzw. Bleichflüssigkeit bewegt, was die Verteilung der Zusatzstoffe erleichtert. In großtechnischen Zellstoffgewinnungsanlagen ist dies nur in

untergeordnetem Maß der Fall und damit die Verteilung der Zusatzstoffe erschwert, wenn sie nicht in Form der erfindungsgemäß hergestellten Mittel eingesetzt werden.

Beispiele

Im folgenden bedeutet die Abkürzung GT Gewichtsteile.

Beispiel 1

80 GT 9,10-Anthrachinon wurden mit 18 GT sprühgetrockne-  
5 ter Sulfitablauge, die Ligninsulfonate enthält und 2 GT  
Diisobutyl-naphthalin-natriumsulfonat gemischt und strahlgemahlen. Die  
Teilchengröße der pulverförmigen Mischung lag danach unter 10µm. Diese  
pulverförmige Mischung wurde in einem Mischgranulator  
mit reibenden Elementen unter Besprühung mit 8 Gew.-%  
10 Wasser (bezogen auf die pulverförmige Mischung) granu-  
liert. Nach Trocknung des Granulats wurden die Teilchen  
mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,2 bis 2,0 mm  
abgesiebt. Das Produkt war staubfrei und in Wasser spon-  
tan dispergierbar. Das Produkt kann über das Volumen do-  
15 siert werden und es ließ sich gut in Holzaufschlußlauge  
einrühren.

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 85 GT  
9,10-Anthrachinon, 13 GT sprühgetrocknete Sulfitablauge,  
20 die Ligninsulfonate enthält und 2 GT Diisobutyl-naphthalin-natriumsul-  
fonat eingesetzt und die pulverförmige Mischung in einem Siebgranulator  
granuliert. Das so erhaltene Produkt hatte die gleichen  
Eigenschaften wie das Produkt aus Beispiel 1.

Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 75 GT 9,10-Anthrachinon, 23 GT sprühgetrocknete Sulfitablauge, die Ligninsulfonate enthält und 2 GT Diisobutylnaphthalin-natriumsulfonat eingesetzt und die pulverförmige Mischung in einem Tellergranulator granuliert. Das so erhaltene Produkt hatte die gleichen Eigenschaften wie das Produkt aus Beispiel 1.

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden 90 GT 9,10-Anthrachinon, 2 GT Diisobutylnaphthalin-natriumsulfonat und 8 GT sprühgetrocknete Sulfitablauge in einem Wirbelschichtgranulator (Hersteller: Aeromatik, Muttenz, Schweiz) granuliert. Das so erhaltene Produkt hatte die gleichen Eigenschaften wie das Produkt aus Beispiel 1. Es ließ sich gut in Holzaufschlußlaugen des Kraft- und Sodaprozesses einrühren.

Beispiel 5

80 GT 1,4-Benzochinon wurden mit 18 GT sprühgetrockneter Sulfitablauge, die Ligninsulfonate enthält und 2 GT Diisobutylnaphthalin-natriumsulfonat gemischt und strahlgemahlen. Die Teilchengröße der pulverförmigen Mischung lag danach unter 10µm. Diese pulverförmige Mischung wurde in einem Wirbelschichtgranulator (Hersteller: Aeromatik, Muttenz, Schweiz) unter Besprühung mit 9 Gew.-% Wasser (bezogen auf die pulverförmige Mischung) granuliert. Nach Trocknung des

Granulats wurden die Teilchen mit einer Partikelgröße im Bereich 0,2 bis 2,0 mm abgeseibt. Das Produkt war staubfrei, rieselfähig und in Wasser spontan dispergierbar.

#### Beispiel 6

- 5 Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurden 90 GT 2-Aminoanthrachinon, 8 GT sprühgetrocknete Sulfitablauge, die Ligninsulfonate enthält und 2 GT Diisobutyl-naphthalin-natriumsulfonat eingesetzt und unter Besprühung mit 8 Gew.-% Wasser granuliert. Die nach der Trocknung ausge-
- 10 siebten Bestandteile mit Partikelgrößen unter 0,2 mm und über 2,0 mm wurden in den Prozeß zurückgeführt. Das Produkt ließ sich gut in sog. Weißlauge (= wäßrige Lösung der Aufschlußchemikalien) beim Kraft- und Sodaverfahren einrühren und bildete darin spontan eine Disper-
- 15 sion.

#### Beispiel 7

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 4, jedoch wurde anstelle des diskontinuierlich arbeitenden Wirbelschicht-Granulators ein kontinuierlich arbeitender Fließbett-
- 20 granulator verwendet (Fließbett Unit 38, Hersteller: Anhydro, Kopenhagen, Dänemark).

Das Produkt führte in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- und Sodaprozesses eingerührt spontan zu Dispersionen mit guter Feinverteilung.

#### 25 Beispiel 8

Es wurde verfahren wie in Beispiel 6, jedoch wurde ein Fließbettgranulator entsprechend Beispiel 7 verwendet.

Das Produkt führte in Wasser oder Holzaufschlußlauge des Kraft- oder Sodaprozesses eingerührt spontan zu Dispersionen mit guter Feinverteilung.

#### Beispiel 9

- 5 Es wurde verfahren wie in Beispiel 4, jedoch wurden folgende Stoffe eingesetzt:

organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen ent- haltende Verbindung (GT)	sprühgetrocknete Sulfitablauge (GT)	Diisobutyl-naphtha- lin-Natriumsulfo- nat (GT)
1-Methyl-anthrachinon (70)	28	2
1,5-Dimethyl-anthrachinon (80)	17	3
1-Hydroxyanthrachinon (75)	22	3
1,5-Dihydroxyanthrachinon (80)	18	2
1-Methyl-8-amino-anthrachinon (75)	23	2

Es wurden Granulate erhalten, die spontan in Kraft- und Sodaaufschlußlaugen dispergieren, staubfrei, rieselfähig und über das Volumen dosierbar sind.



Beispiel 10

80 GT 9,10-Anthrachinon, 8 GT sprühgetrocknete Sulfit-  
ablauge, die Ligninsulfonate enthält, 2 GT Diisobutyl-  
naphthalin-natriumsulfonat und 10 GT Harnstoff wurden  
5 gemischt und strahlgemahlen. Die Teilchengröße der pul-  
verförmigen Mischung lag danach unter 10µm. Diese Mi-  
schung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 be-  
schrieben granuliert. Das Produkt war staubfrei und in  
Wasser spontan dispergierbar. Das Produkt kann über das  
10 Volumen dosiert werden und ließ sich gut in Holzauf-  
schlußlauge einrühren.

Beispiel 11

Es wurde verfahren wie in Beispiel 10, jedoch wurden  
anstelle von Harnstoff 10 GT Polyvinylalkohol einge-  
15 setzt. Die Eigenschaften des Produkts waren wie in  
Beispiel 10 angegeben.

Beispiel 12

Es wurde verfahren wie in Beispiel 10, jedoch wurden  
anstelle von Harnstoff 10 GT Zucker eingesetzt. Die  
20 Eigenschaften des Produkts waren wie in Beispiel 10  
angegeben.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung eines Mittels, das organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen, Tenside und gegebenenfalls weitere Stoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen und gegebenenfalls weitere Bestandteile des Mittels in fein verteilter Form durch Besprühen mit Wasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% (bezogen auf die feinverteilten Bestandteile des Mittels) granuliert und das so erhaltene Granulat trocknet.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen mono-, di- und/oder tricyclische Verbindungen einsetzt, die 2 Keto- und/oder 2 Hydroxygruppen enthalten.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische, cyclische, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltende Verbindungen p-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Anthrachinon, Diels-Alder-Addukte von 1,3-Dienen an p-Benzochinon und/oder 1,4-Naphthochinon und/oder deren Monoalkyl-, Dialkyl-, Hydroxy-, Amino-, Alkoxy-, Alkylamino- und/oder Sulfo-derivate einsetzt.

- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten, organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Korngröße von unter 10µm bestehen.
- 5
- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man anionische Tenside einsetzt.
- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside in einer solchen Menge einsetzt, daß das getrocknete Granulat 10 bis 20 Gew.-% Tenside enthält.
- 10
- 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen oder dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit zum Besprühen alkalisch reagierende Stoffe in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das fertige Granulat) zusetzt.
- 15
- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen Tenside, Stoffe, die eine Stabilisierung von Dispersionen bewirken, Konservierungsmittel, anorganische Salze, Harnstoff, Harnstoffderivate, Kohlehydrate und/oder wasserlösliche Polymere zusetzt.
- 20
- 25

- 5 9) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Wasser bzw. der wäßrigen Flüssigkeit zum Besprühen Tenside, Konservierungsmittel, anorganische Salze, Harnstoff, Harnstoffderivate, Kohlehydrate, wasserlösliche Polymere und/oder organische mit Wasser mischbare Lösungsmittel zusetzt.
- 10 10) Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Lignocellulosematerialien in Gegenwart organischer, cyclischer, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen, cyclischen, Keto- und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen in Form eines gemäß Anspruch 1 hergestellten Mittels einsetzt.